

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-279093

(P2001-279093A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 77/06		C 0 8 L 77/06	4 J 0 0 1
C 0 8 F 8/46		C 0 8 F 8/46	4 J 0 0 2
C 0 8 G 69/26		C 0 8 G 69/26	4 J 1 0 0
// (C 0 8 L 77/06 23: 26)		(C 0 8 L 77/06 23: 26)	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)			

(21)出願番号 特願2000-101264(P2000-101264)

(22)出願日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 小 合 佳 正

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72)発明者 水 谷 学

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 吸水後の寸法安定性に優れ、耐摩耗性と摺動性に優れた成型物を作製可能なポリアミド系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A)テレフタル酸単位が47~63モル%のジカルボン酸単位と、1,6-ジアミノヘキサン単位からなるジアミン単位とを含む繰り返し単位から形成され、極限粘度が1.15~1.40dl/gの半芳香族ポリアミド、(B)極限粘度が6~40dl/gである超高分子量のポリオレフィンと、極限粘度が0.1~5dl/gのポリオレフィンとからなるポリオレフィン組成物を、不飽和カルボン酸で変性した変性ポリオレフィン組成物であって、不飽和カルボン酸の変性量が、ポリオレフィン組成物に対して0.01~5重量%の範囲にある変性ポリオレフィン組成物とからなり、(A)と(B)の合計量に対し、(A)を65~75重量%、(B)を35~25重量%の割合で含有するポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テレフタル酸成分単位とアジピン酸成分単位とからなり、テレフタル酸成分単位を47～63モル%の割合で含有するジカルボン酸成分単位と、1,6-ジアミノヘキサン成分単位からなるジアミン成分単位とを含む繰り返し単位から形成され、30℃濃硫酸中で測定した極限粘度が1.15～1.40dl/gの範囲にある半芳香族ポリアミドと、(B) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が6～40dl/gである超高分子量ポリオレフィンと、極限粘度が0.1～5dl/gである低分子量な

いし高分子量ポリオレフィンとからなるポリオレフィン組成物を、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリオレフィン組成物であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体の変性量が、ポリオレフィン組成物に対して0.01～5重量%の範囲にある変性ポリオレフィン組成物と、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、新規なポリアミド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、寸法安定性が高く、耐摩耗性に優れ、かつ摺動特性に優れた成型物を作製するのに好適なポリアミド樹脂に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 ポリアミドは、優れた耐熱性、耐油性、成型性、剛性、強靱性などの特徴を有しているため電動工具、一般工業部品、機械部品、電子部品、自動車内外装部品、エンジンルーム内部部品、自動車電装部品などの種々の機能部品として広く利用されている。

【0003】 しかしながら、ポリアミドは、金属材料などに比較すると、摺動特性である摩擦係数が高く、摺動特性が不十分であった。このため、このような合成樹脂に、ポリオレフィン成分などの添加物を配合させて、摺動特性を向上させることが試みられている。

【0004】 たとえば、特開平3-285952号公報には、テレフタル酸成分単位30～100モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0～40モル%および/または脂肪族ジカルボン酸成分単位0～70モル%とからなる芳香族ジカルボン酸成分単位

(a) と、脂肪族および/または脂環族アルキレンジアミン成分単位 (b) とを有する半芳香族ポリアミドと、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～35dl/gである変性ポリエチレンとからなるポリアミド組成物が開示されている。

【0005】 また、特開平3-143957号公報には、テレフタル酸成分単位60～100モル%およびテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0～40

モル%の組成を有する芳香族ジカルボン酸成分単位

(a) と、および炭素数6～18の直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位 (b) とを有する芳香族ポリアミドと、特定のガラス繊維とからなるポリアミド組成物を開示されている。

【0006】 このような芳香族ポリアミドを含む組成物から形成された成型物は、耐熱性、機械的特性、および耐油性など化学的特性に関して優れているものの、長期間の摺動により摩耗しやすいという問題があった。

10 【0007】 また、特開平4-351647号公報には、ナイロン6などのポリアミドに配合される摺動特性改良剤として、極限粘度 $[\eta]$ が6dl/g以上の(A)超高分子量ポリエチレンと、極限粘度 $[\eta]$ が0.1～5dl/gの(B)ポリエチレンとを含み、かつ前記(A)超高分子量ポリエチレンおよび/または(B)ポリエチレンが不飽和カルボン酸で変性されてなる摺動特性改良剤が例示されている。この公報には、ポリアミドとして、芳香族ポリアミドも例示されているが、特定の極限粘度を有し、テレフタル酸成分を含むポリアミドに摺動特性改良剤を用いると、摺動特性が良好になるとの記載はない。

20 【0008】 さらに、特開平10-114896号公報には、摺動部材用組成物として、ナイロン6などのポリアミド樹脂と、不飽和ジカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂と、シリコン油などの油成分とを含む組成物が開示されている。

【0009】 しかしながら、ナイロン6などの脂肪族ポリアミドを含む組成物から形成された成型物は、耐摩耗性、摺動性には優れているものの、ポリアミドの経時吸水によって、成型物の寸法が変化するという問題があった。

30 【0010】 このような状況の下、寸法安定性が高く、耐摩耗性および摺動特性に優れた成型物を作製可能なポリアミド系樹脂組成物の出現が望まれていた。

【0011】

【発明の目的】 本発明は、吸水後の寸法安定性に優れ、耐摩耗性と摺動性に優れた成型物を作製可能なポリアミド系樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】 本発明に係るポリアミド系樹脂組成物は、(A) テレフタル酸成分単位とアジピン酸成分単位とからなり、テレフタル酸成分単位を47～63モル%の割合で含有するジカルボン酸成分単位と、1,6-ジアミノヘキサン成分単位からなるジアミン成分単位とを含む繰り返し単位から形成され、30℃濃硫酸中で測定した極限粘度が1.15～1.40dl/gの範囲にある半芳香族ポリアミドと、(B) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が6～40dl/gである超高分子量ポリオレフィンと、極限粘度が0.1～5dl/gである低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとからなるポリオレフィン組成物を、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性

ポリオレフィン組成物であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体の変性量が、ポリオレフィン組成物に対して 0.01~5 重量%の範囲にある変性ポリオレフィン組成物と、からなり、(A) 半芳香族ポリアミドおよび (B) 変性ポリオレフィン組成物の合計量に対し、前記 (A) 半芳香族ポリアミドを 65~75 重量%、前記 (B) 変性ポリオレフィン組成物を 35~25 重量%の割合で含有することを特徴としている。

【0013】すなわち、本発明では、半芳香族ポリアミドの中から、上記した特定の半芳香族ポリアミドを選択し、この半芳香族ポリアミド (A) に、特定の変性ポリオレフィン組成物 (B) をブレンドしたことを重要な特徴とするものである。

【0014】このような組み合わせを採用することにより、吸水後の寸法安定性に優れ、耐摩耗性と動摩擦係数に優れた成型物の提供が可能なポリアミド樹脂組成物が得られる。

【0015】しかも本発明のポリアミド樹脂組成物は、半芳香族ポリアミドが本質的に有している耐熱変形性、耐衝撃性などの優れた機械的特性および化学的物性的特性を有している。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリアミド樹脂組成物について、具体的に説明する。本発明に係るポリアミド樹脂組成物は、(A) 特定の半芳香族ポリアミドと (B) 変性ポリオレフィン組成物とを含有している。

【半芳香族ポリアミド (A)】本発明で用いる半芳香族ポリアミド (A) は、特定のジカルボン酸成分単位と、ジアミン成分単位とを含む繰返し単位から構成されている。

【0017】半芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸成分単位は、テレフタル酸成分単位とアジピン酸成分単位とからなる。この半芳香族ポリアミド (A) は、ポリアミド中に存在する全ジカルボン酸成分単位を 100 モル%とすると、テレフタル酸成分単位を 47~63 モル%、好ましくは 50~60 モル%、さらに好ましくは 52~58 モル%の量で含有している。

【0018】テレフタル酸成分単位が 47~63 モル%の範囲にあれば、吸水による寸法変化が少なくなり、かつ耐摩耗性に優れた成型物を作製することができる。なお、全ジカルボン酸成分単位中のテレフタル酸の含有率が 63 モル%を超えると、ポリアミド成型物を作製したときに、成型物の剛性が高くなり過ぎて耐摩耗性が低下することがある。また、テレフタル酸成分単位の含有率が 47 モル%を下回ると、吸水率が高くなり、吸水による寸法変化が大きくなる可能性がある。

【0019】本発明で使用される半芳香族ポリアミドは、前記したジカルボン酸成分単位とともに、1,6-ジアミノヘキサン成分単位からなるジアミン成分単位とを含

む繰返し単位から形成される。

【0020】本発明で使用される半芳香族ポリアミドは、濃硫酸中 30℃の温度で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、1.15~1.40 dl/g、好ましくは 1.20~1.40 dl/g、さらに好ましくは 1.30~1.40 dl/g の範囲にあることが望ましい。

【0021】半芳香族ポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内にあると、ポリアミド組成物の成型性が良好となる。またこのような半芳香族ポリアミドを含むポリアミド組成物から作製された成型物は、摺動時のおける耐摩耗性にも優れている。なお、半芳香族ポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ が 1.40 dl/g を越えると樹脂粘度が上昇し成型性が悪くなることがあり、1.15 dl/g を下回ると、作製された成型物の摺動時の耐摩耗性が低下することがある。

【0022】このような本発明で使用される半芳香族ポリアミドは、通常、280~330℃の融点を有しており、多くの場合、290~320℃の範囲内に融点を有する。また、この半芳香族ポリアミドは、耐熱性に優れているとともに、吸水率が低い。

【0023】上記のような半芳香族ポリアミド (A) は、ジカルボン酸成分とジアミン成分との重縮合により製造することができる。具体的には、テレフタル酸、アジピン酸、1,6-ジアミノヘキサンとを、水性媒体中に配合し、次亜リン酸ナトリウム等の触媒の存在下に、加圧しながら加熱してまずポリアミド前駆体を製造し、次いでこのポリアミド前駆体を熔融重合することにより製造することができる。なお、ポリアミド前駆体を製造する際には、安息香酸などの分子量調整剤を配合することもできる。

【0024】また、本発明で用いる半芳香族ポリアミドは、組成の異なる少なくとも 2 種類のポリアミドを、ジカルボン酸成分単位およびジアミン成分単位が上記範囲内になるように混合し、熔融混練することにより製造することもできる。

【変性ポリオレフィン組成物 (B)】本発明では、変性ポリオレフィン組成物として、特定の超高分子量ポリオレフィン (B-1) と、低分子量ないし高分子量ポリオレフィン (B-2) とを含むポリオレフィン組成物が、不飽和カルボン酸またはその誘導体 (C) で変性された変性ポリオレフィン組成物が使用される。

【0025】ポリオレフィン組成物

ポリオレフィン組成物は、(B-1) 超高分子量ポリオレフィンと、(B-2) 低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとを含む。

【0026】超高分子量ポリオレフィンとしては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセ

ン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-イコセンなどの α -オレフィンの単独重合体または共重合体からなる。本発明においては、エチレン単重合体、およびエチレンと他の α -オレフィンとからなる、エチレンを主成分とする共重合体が望ましい。

【0027】この超高分子量ポリオレフィン(B-1)のデカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、6~40dl/g、好ましくは10~40dl/g、さらに好ましくは25~35dl/gである。

【0028】この超高分子量ポリオレフィン(B-1)は、密度(D:ASTM D1505に準じて測定)0.920g/cm³以上、0.935g/cm³未満のものが望ましい。

【0029】また、ポリオレフィン組成物の構成成分である(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンは、上記(B-1)超高分子量ポリオレフィンより極限粘度の低いものであれば特に制限されるものではなく、通常、前記した超高分子量ポリオレフィンと同様に、上記のような α -オレフィンの単独重合体または共重合体からなる。本発明においては、エチレン単重合体、およびエチレンと他の α -オレフィンとからなる、エチレンを主成分とする共重合体が好ましい。

【0030】(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンのデカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~5.0dl/g、好ましくは0.1~2dl/gである。超高分子量ポリオレフィンの極限粘度と、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの極限粘度との差は、23~39dl/g、好ましくは23~37dl/gであることが望ましい。

【0031】また、(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンは、密度0.935g/cm³以上のものが望ましい。ポリオレフィン組成物中の(B-1)超高分子量ポリオレフィン含有量は、(B-1)超高分子量ポリオレフィンと(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの合計量に対して、5~45重量%、好ましくは10~30重量%、さらに好ましくは10~25重量%の範囲にあることが望ましい。

【0032】(B-1)超高分子量ポリオレフィンと、(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとからなるポリオレフィン組成物の極限粘度は、5~15dl/g、好ましくは3~10dl/g、さらに好ましくは4~6dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0033】このようなポリオレフィン組成物は、(B-1)超高分子量ポリオレフィンと(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンポリオレフィンとを、公知の方法で混合することによって調製される。

【0034】また、オレフィンの重合時に、特定のチーグラ型触媒を用いる多段階重合を行なって(B-1)超高分子量ポリオレフィンと(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンポリオレフィンとを特定の割合で含む混

合物を製造することによってポリオレフィン組成物を調製することができる。

【0035】多段階重合によって(B-1)超高分子量ポリオレフィンと(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとを含むポリオレフィン組成物を調製する方法としては、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする高活性固体状チタン触媒成分(a)および有機アルミニウム化合物触媒成分(b)から形成されるチーグラ型触媒の存在下にオレフィンを多段階重合させる方法が採用される。

【0036】たとえば、まず、1段の重合工程において、オレフィンを重合させて上記超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させ、その他の段の重合工程において、水素の存在下にオレフィンを重合させて(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを生成させることにより、上記(B-1)超高分子量ポリオレフィンと(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとを含む組成物を得ることができる。

【0037】この多段階重合において使用されるチーグラ型触媒は、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とから構成される特定の性状の触媒である。

【0038】この固体状チタン触媒成分としては、たとえば、粒度分布が狭く、平均粒径0.01~5 μ m程度のものであり、微小球体が数個固着したような形態の高活性微粉末状触媒成分を用いるのが好ましい。このような性状を有する高活性微粉末状チタン触媒成分は、たとえば、特開昭56-811号公報に記載された固体状チタン触媒成分において、液体状態のマグネシウム化合物と液体状態のチタン化合物を接触させて固体生成物を析出させる際に析出条件を厳密に調整することによって製造することができる。たとえば、特開昭56-811号公報に開示された方法において、塩化マグネシウムと高級アルコールとを溶解した炭化水素溶液と、四塩化チタンとを低温で混合し、次いで50~100℃程度に昇温して固体生成物を析出させる際に、塩化マグネシウム1モルに対し、0.01~0.2モル程度の微量のモノカルボン酸エステルを共存させるとともに強力な攪拌条件下に該析出を行なうものである。さらに必要ならば四塩化チタンで洗浄してもよい。このようにして、活性、粒子状態共に満足すべき固体触媒成分を得ることができる。この触媒成分は、たとえば、チタンを約1~6重量%程度含有し、ハロゲン/チタン(原子比)が約5~90、マグネシウム/チタン(原子比)が約4~50の範囲にあるものである。

【0039】また、上記のようにして得られる固体状チタン触媒成分のスラリーを高速で剪断処理することにより得られる、粒度分布が狭く、平均粒径が通常、0.01~5 μ m、好ましくは0.05~3 μ mの範囲にある微小球体からなるものも、高活性微粉末状チタン触媒成

分として好適に用いられる。高速剪断処理の方法としては、たとえば、不活性ガス雰囲気中で固体状チタン触媒成分のスラリーを市販のホモミキサーを用いて適当な時間処理する方法が採用される。その際、触媒性能の低下を防止するために、予めチタンと等モル量の有機アルミニウム化合物を添加しておく方法を採用することもできる。さらに、処理後のスラリーを篩で粗粒を除去する方法を採用することもできる。これらの方法によって、上記微小粒径の高活性微小粉末状チタン触媒成分を得ることができる。

【0040】この高活性微粉末状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とを用い、必要に応じて電子供与体を併用して、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、灯油等の炭化水素溶媒中で、通常、0～100℃の範囲の温度条件下、少なくとも2段以上の多段階重合工程でたとえばオレフィン単独、またはオレフィンを主成分とする単量体混合物をスラリー重合することによって、上記(B-1)超高分子量ポリオレフィンと(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとを含む組成物を製造することができる。

【0041】用いられる有機アルミニウム化合物触媒成分としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルミニウムクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられ、これらは1種単独または2種以上を組合わせて用いられる。この多段階重合工程においては、少なくとも2槽以上の重合槽が、通常、直列に連結された多段階重合装置が採用され、たとえば、2段重合法、3段重合法、・・・・・・n段重合法が行なわれる。また、1個の重合槽で回分式重合法により多段階重合法を実施することも可能である。この多段階重合工程のうちの少なくとも1個の重合槽においては特定量の超高分子量ポリオレフィンを生成させることが必要である。この超高分子量ポリオレフィンを生成させるための重合工程は、第一段の重合工程であってもよいし、中間の重合工程であってもよいし、また2段以上の複数段であってもよい。第一段重合工程において超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させるのが、重合処理操作および生成ポリオレフィンの物性の制御の点から好適である。この重合工程においては、全工程で重合されるオレフィンの15～40重量%を重合させることにより、所定の極限粘度 $[\eta]$ の超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させる。さらには全重合工程で重合されるモノマーの18～37重量%、特に21～35重量%を重合させることにより、所定の極限粘度の超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させることが好ましい。

【0042】この多段階重合工程において、超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させる重合工程では、前記

高活性チタン触媒成分と有機アルミニウム触媒成分からなる特定のチーグラー型触媒の存在下に重合が行われる。この重合は、気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。いずれの重合法においても、超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させる重合工程では、重合反応は必要に応じて不活性媒体の存在下に実施される。たとえば、気相重合法では、必要に応じて不活性媒体からなる希釈剤の存在下に実施され、液相重合法では、必要に応じて不活性媒体からなる溶媒の存在下に実施される。

【0043】この超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させる重合工程では、チタン原子として媒体1リットル当たり約0.001～20ミリグラム原子、特に約0.005～10ミリグラム原子の量で含み、かつ有機アルミニウム化合物触媒成分をAl/Ti（原子比）が約0.1～1000、特に約1～500となるような割合で含む高活性チタン触媒成分を使用することが望ましい。上記超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させる重合工程における温度は、通常、約-20～120℃、好ましくは約0～100℃、特に好ましく約5～95℃の範囲である。また、重合反応の圧力は、上記温度で液相重合または気相重合が可能な圧力範囲であればよく、たとえば、大気圧～約100Kg/cm²、好ましくは大気圧～約50Kg/cm²の範囲である。また、重合時間は、全重合ポリオレフィンの生成量が高活性チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当たり約1000g以上、好ましくは約2000g以上となるように設定すればよい。また、重合工程において、上記超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させるためには、重合反応を水素の不存在下に行なうのが好ましい。さらに、重合反応を実施後、重合体を不活性媒体雰囲気下で一旦分離し、保存しておくことも可能である。

【0044】上記超高分子量ポリオレフィン(B-1)を生成させる重合工程において用いられる不活性媒体として、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロエタン、メチレンクロリド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられ、これらは1種単独または2種以上を組合わせて用いられる。特に脂肪族炭化水素が好ましい。

【0045】また、上記方法において、上記(B-1)超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程以外の他の重合工程では、水素の存在下に残余のモノマーを重合反応させて(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンが生成される。(B-1)超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程が第一段の重合工程であれば、第二段以降の重合工程がこの水素の存在下に行なわれる(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの生成工程であ

る。この(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの重合工程が(B-1)超高分子量ポリオレフィンの生成工程の後に位置している場合には、その(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの重合工程には、(B-1)超高分子量ポリオレフィンを含む反応混合物が供給され、この(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの重合工程が(B-1)超高分子量ポリオレフィンが生成される重合工程の前に位置する場合には、前段階で生成した(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンおよび(B-1)超高分子量ポリオレフィンが供給され、いずれの場合にも連続して重合が実施される。その際、当該重合工程には、通常、原料単量体混合物および水素が供給される。当該重合工程が第一段階の重合工程である場合には、上記高活性チタン触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分からなる触媒が供給され、当該重合工程が第二段階以降の重合工程である場合には、前段階で生成した重合反応混合物中に含まれている触媒をそのまま使用することもできるし、必要に応じて上記高活性チタン触媒成分および/または有機アルミニウム化合物触媒成分を追加補充してもよい。

【0046】上記(B-1)超高分子量ポリオレフィン生成の重合工程以外の重合工程における水素の供給割合は、当該重合工程に供給されるモノマー1モルに対して通常、0.01~50モル、好ましくは0.05~30モルの範囲である。

【0047】上記(B-1)超高分子量ポリオレフィン生成の重合工程以外の重合工程における重合槽内の重合反応混合物中の各触媒成分の濃度は、重合容積1リットル当たり、前記処理された触媒をチタン原子に換算して約0.001~0.1ミリグラム原子、好ましくは約0.005~0.1ミリグラム原子とし、重合系のA1/Ti(原子比)が約1~1000、好ましくは約2~500となるように調整するのが好ましい。また、必要に応じて、有機アルミニウム化合物触媒成分を追加使用してもよい。重合系中には、他に分子量、分子量分布等を調節するために、水素、電子供与体、ハロゲン化炭化水素などを共存させてもよい。

【0048】重合温度は、スラリー重合、気相重合が可能な温度範囲で、かつ約40℃以上、より好ましくは約50~100℃の範囲である。また、重合の圧力は、たとえば、大気圧~約100Kg/cm²、特に大気圧~約50Kg/cm²の範囲が推奨される。そして重合体の生成量が、チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当たり約1000g以上、特に好ましくは約5000g以上となるような重合時間を設定するのがよい。

【0049】(B-1)超高分子量ポリオレフィン生成の重合工程以外の重合工程は、同様に気相重合法で行なうこともできるし、また液相重合法で行なうこともできる。もちろん、各重合工程で異なる重合法を採用してもよい。液相重合法の中ではスラリー懸濁重合法が好適に採

用される。いずれの場合にも、重合工程では重合反応は、通常、不活性媒体の存在下を実施される。たとえば、気相重合法では、不活性媒体希釈剤の存在下を実施され、液相スラリー懸濁重合法では不活性媒体溶媒の存在下を実施される。不活性媒体としては、上記(B-1)超高分子量ポリオレフィンの生成の重合工程において例示した不活性媒体と同じものを例示することができる。

【0050】また、前記多段階重合は、回分式、半連続式または連続式のいずれの形式でも行なうことができる。

ポリオレフィン組成物のグラフト変性

本発明で用いられる変性ポリオレフィン組成物(B)は、上記ポリオレフィン組成物が不飽和カルボン酸またはその誘導体によってグラフト変性されている。

【0051】変性に使用される不飽和カルボン酸として、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)などが挙げられる。

【0052】また、その誘導体としては、酸ハライド、エステル、アミド、イミド、無水物などが挙げられ、具体的には、塩化マレニル、マレイミド、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、グリシジルメタクリレート、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。これらの変性用単量体は、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。これらの中でも、無水マレイン酸が、反応性が高く、強度および外觀の良好な成型物を得ることができるため好ましい。

【0053】本発明で用いられる変性ポリオレフィン組成物において、上記変性用単量体のグラフト量は、超高分子量ポリオレフィン(B-1)およびポリオレフィン(B-2)の合計量100重量%に対して0.2~2.0重量%の割合であるのが好ましく、特に0.7~1.3重量%の割合であるのが好ましい。

【0054】変性ポリオレフィン組成物の調製方法

超高分子量ポリオレフィン(B-1)および低分子量ないし高分子量ポリオレフィン(B-2)を含む組成物を上記変性用単量体で変性する方法としては、従来公知の種々の方法が採用できる。たとえば、超高分子量ポリオレフィン(B-1)および低分子量ないし高分子量ポリオレフィン(B-2)を含む組成物を溶媒に懸濁させ、あるいは溶解させて、通常、80~200℃の温度で、変性用単量体とラジカル重合開始剤等を添加混合してグラフト共重合させる方法、あるいは融点以上、たとえば、180~300℃の温度で熔融混練下に変性用単量体(C)とラジカル重合開始剤とを接触させる方法などが挙げられる。

【0055】また、(B-1)超高分子量ポリオレフィンと(B-2)低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの両方を予め変性用単量体で変性した後、両者を混合してもよ

10

20

30

40

50

い。用いられる溶媒としては、具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶媒；トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等の塩素化炭化水素系溶媒；エタノール、イソプロパノール等の脂肪族アルコール系溶媒；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。

【0056】また、ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物等のラジカル開始剤が挙げられる。有機過酸化物としては、具体的には、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*m*-トリオイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、(2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシフェニルアセテート、*t*-ブチルパーオキシ-*s*-オクテート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、クミルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシエチルアセテートなどが挙げられる。

【0057】アゾ化合物としては、具体的には、アゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。これらのラジカル開始剤は、1種単独または2種以上を組合わせて用いられる。

【ポリアミド組成物】本発明に係るポリアミド組成物は、前記した(A)半芳香族ポリアミドと(B)変性ポリオレフィン組成物とを、(A)半芳香族ポリアミドおよび(B)変性ポリオレフィン組成物の合計量に対し、前記(A)半芳香族ポリアミドを65~75重量%、好ましくは67~73重量%、さらに好ましくは69~71重量%、前記(B)変性ポリオレフィン組成物を35~25重量%、好ましくは33~27重量%、さらに好ましくは31~29重量%の割合で含有している。

【0058】なお、本発明に係る樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲でポリアミド組成物中に、PPS(ポリフェニレンスルフィド)、PPE(ポリフェニルエーテル)、PES(ポリエーテルフルフオン)、PEI(ポリエーテルイミド)、LCP(液晶ポリマー)およびこれらの樹脂の変性物などの耐熱性樹脂を配合することもできる。

【0059】さらに、本発明のポリアミド樹脂組成物には、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アミ

ン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などの酸化防止剤(耐熱安定剤)を配合することができる。

【0060】リン系酸化防止剤の例としては、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、トリフェニルホスファイト、2-エチルヘキシル酸ホスフェート、ジラウリルホスファイト、トリ-*iso*-オクチルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリラウリル-ジ-チオホスファイト、トリラウリル-トリ-チオホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(モノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジニルフェニル)ホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-ジ-トリデシルホスファイト-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*tert*-ブチル)トリデシルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*tert*-ブチル-ジ-トリデシル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)4,4'-ビスフェニレンジホスフォナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリデシルホスファイト、トリスステアリルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ソルビット-トリス-ホスファイト-ジステアリル-モノ-C30-ジオールエステルおよびビス(2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトを挙げることができる。これらの中でもビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトおよびビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトなどのペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト系のリン系酸化防止剤、ならびに、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)4,4'-ビスフェニレンジホスフォナイトを挙げることができる。

【0061】フェノール系酸化防止剤の例としては、3,9-ビス{2-[3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェノール)プロピオネート、スチレン化フェノール、4-ヒドロキシ-メチル-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,5-ジ-*tert*-ブチル-ハイドロキノン、シクロヘキシルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-イソ-プロピリデンビスフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)

ール)、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルメチルベンジル)4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス-メチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス[β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシエチル]イソシアネート、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、およびN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェノール-4-ヒドロキシシナナムアミド)を挙げることができる。また、アミン系酸化防止剤の例としては、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、アルドール- α -ナフチルアミン、2,2,4,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノンのポリマーおよび6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンを挙げることができる。

【0062】さらに、イオウ系酸化防止剤の例としては、チオビス(β -ナフトール)、チオビス(N-フェニル- β -ナフチルアミン)、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ドデシルメルカプタン、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルイソプロピルキサンテート、ジラウリルチオジプロピオネートおよびジステアリルチオジプロピオネートを挙げることができる。

【0063】これらの酸化防止剤は、単独であるいは組み合わせで使用することができる。このような酸化防止剤の中でも特にリン系酸化防止剤を単独で、あるいは他の酸化防止剤と組み合わせで使用することが特に好ましい。さらにまた、本発明のポリアミド樹脂組成物には、無機質強化材として、繊維状、粉状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の無機充填剤を配合することができる。

【0064】たとえば、繊維状の無機充填剤の好適な例としては、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維およびホウ素繊維を挙げることができる。中でも特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用することにより成型物の引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性

および熱変形温度などの耐熱特性が向上する。上記のようなガラス繊維の平均長さは、通常は、0.1~20mm、好ましくは0.3~6mmの範囲にあり、アスペクト比が、通常は10~2000、好ましくは30~600の範囲にある。平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲内にあるガラス繊維を使用することが好ましい。このようなガラス繊維は、樹脂成分100重量部に対して、通常200重量部以下の量で、好ましくは5~180重量部の量で、さらに好ましくは5~150重量部の量で配合される。

【0065】上記の繊維状の無機充填剤の他、本発明において使用される粉末状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の充填剤の例としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、ワラストナイト、ケイソウ土、クレー、カオリン、球状ガラス、マイカ、セッコウ、ベンガラ、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛などの粉状あるいは板状の無機化合物、チタン酸カリウムなどの針状の無機化合物を挙げることができる。

【0066】これらの充填剤は、2種以上混合して使用することもできる。また、これらの充填剤をシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。なお、このような充填剤の平均粒径は、通常0.1~200 μ m、好ましくは1~100 μ mの範囲内にある。

【0067】このような充填剤は、樹脂成分100重量部に対して、通常200重量部以下の量で、好ましくは100重量部以下の量で、特に好ましくは1~50重量部の量で使用される。

【0068】また本発明のポリアミド樹脂組成物には、特性を損なわない範囲内で、上記の成分の他に有機充填剤、熱安定剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、天然油、合成油およびワックス等の添加剤が配合されていてもよい。

【0069】有機充填剤の例としてはポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンテレフタルアミド、ポリパラフェニレンイソフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸(イソフタル酸)との縮合物およびパラ(メタ)アミノ安息香酸の縮合物などの全芳香族ポリアミド；ジアミノジフェニルエーテルと無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸との縮合物などの全芳香族ポリアミドイミド；全芳香族ポリエステル；全芳香族ポリイミド；ポリベンツイミダゾールおよびポリイミダゾフェナントロリンなどの複素環含有化合物；ならびに、ポリテトラフルオロエチレンなどから形成されている粉状、板状、繊維状あるいはクロス状物などの二次加工品などを挙げることができる。

【0070】本発明に係るポリアミド樹脂組成物は、上

記配合となるように、(A) 半芳香族ポリアミドと

(B) 変性ポリオレフィン組成物と、必要に応じて上記添加剤とを、熔融混練することによって、調製することができる。熔融混練温度は特に限定されないが、通常、200~300℃、好ましくは200~270℃の範囲にあればよい。混練は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサーミキサーなどの公知のものをを用いて行うことができる。

【0071】本発明に係るポリアミド樹脂組成物は、通常の熔融成型法、たとえば圧縮成型法、射出成型法または押し出し成型法などを利用することにより、所望の形状の成型物を製造することができる。

【0072】たとえば、本発明のポリアミド樹脂組成物を、シリンダ温度が350~300℃程度に調整された射出成型機に投入して熔融状態にして、所定の形状の金型内に導入することにより成型物を製造することができる。

【0073】本発明のポリアミド樹脂組成物を用いて製造される成型物の形状に特に制限はなく、たとえば電動工具および一般工業部品、ギヤおよびカムなどのような機械部品、ならびに、プリント配線基板および電子部品のハウジングなどのような電子部品など種々の形態の成型物を製造することができ、また自動車内外装部品、エンジンルーム内部部品および自動車電装部品などを形成するための樹脂としても好適である。

【0074】さらに本発明のポリアミド樹脂組成物は、電子回路を相互に連結するコネクタ製造用の樹脂として用いることもできる。

摩耗量評価

◎：50mm³未満
○：50~100mm³
△：100~300mm³
×：300mm³より多い

動摩擦係数：JIS K7218-A法に準じ、松原式摩擦摩耗試験機（東洋ボールドウイン製）を用いて、圧縮荷重7.5Kgf/cm²、すべり速度12m/分の条件下、3Km摺動させ、動摩擦係数を求めた。相手材はS45C、摺動面粗度は6sに加工して用いた。テスト

動摩擦係数評価

○：0.15未満
△：0.15~0.30
×：0.30より大きい

【0082】

【製造例1】半芳香族ポリアミド(A-1)の製造

1、6-ジアミノヘキサノール25400g(219モル)、テレフタル酸24700g(149モル)、およびイソフタル酸10600g(64モル)と、触媒として次亜リン酸ナトリウム45g(0.425モル)、分子量調整剤として安息香酸325g(2.66モル)、およびイオン交換水14800ml、を100リットルの反応器に仕込み、素素置換後、250℃、35kg/cm²の条件で1時間反応を行った。テレフタル酸とイ

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、経時吸水に対する寸法変化安定性に優れ、かつ耐摩耗性に優れるとともに摺動特性に極めて優れた成型物を作製可能な樹脂組成物が得られる。

【0076】このようなポリアミド樹脂組成物から作製された成型物は機械的強度が高く、耐摩耗性に優れ、さらに吸水に対する寸法安定性にも優れている。

【0077】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの例に何ら制約されるものではない。尚、実施例において、寸法安定性、耐摩耗性、および動摩擦係数の性能評価は、次の方法により行った。

【0078】寸法安定性(吸水後)：金型原寸を測定した金型にて2mm厚の角板を作製し、その角板を23℃の水槽に入れ、96時間吸水させた後の寸法変化率を測定し、以下の尺度で評価した。

【0079】

○：0.5%未満
△：0.5%以上1.0%未満
×：1.0%以上

耐摩耗性：JIS K7204に準じ、摩耗輪試験機（東洋精機製）を用いて、荷重1.0Kgf、回転数60rpmの条件下、H-22の摩耗輪を使用し、5000回転させた後の摩耗量を測定し、摩耗量により以下の尺度で評価した。

【0080】

トピース：射出成型板(130mm×120mm×3mm)を用いた。動摩擦係数により、以下の尺度で評価した。

【0081】

ソフトル酸とのモル比は70:30であった。1時間経過後、この反応器内に生成した反応生成物を、この反応器と連結され、かつ圧力を約10kg/cm²低く設定した受器に抜き出し、極限粘度[η]が0.10dl/gのポリアミド前駆体54500gを得た。

【0083】次いで、このポリアミド前駆体を乾燥し、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度330℃で溶融重合して半芳香族ポリアミドを得た。得られた芳香族ポリアミド中の全ジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位の含有率は70モル%、イソフタル酸成

分単位の含有率は30モル%であった。また、この半芳香族ポリアミドは、極限粘度 $[\eta]$ (30℃濃硫酸中で測定) が1.10dl/gであり、融点が325℃であった。

【0084】

【製造例2~4】半芳香族ポリアミド(A-2)の製造

1, 6-ジアミノヘキサン26450g (228モル)、テレフタル酸20630g (124モル)、およびアジピン酸14850g (102モル)と、触媒として次亜リン酸ナトリウム48g (0.450モル)、分子10量調整剤として安息香酸342g (2.80モル) およびイオン交換水6200mlとを100リットルの反応器に仕込み、窒素置換後、250℃、35kg/cm²の条件で1時間反応を行った。テレフタル酸とアジピン酸とのモル比は55:45であった。1時間経過後、この反応器内に生成した反応生成物を、この反応器と連結され、かつ圧力を約10kg/cm²低く設定した受器に抜き出し、極限粘度 $[\eta]$ が0.15dl/gのポリアミド前駆体55900gを得た。

【0085】次いで、このポリアミド前駆体を乾燥し、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度340℃で熔融重合して半芳香族ポリアミドを得た。この芳香族ポリアミドの組成は次の通りである。ジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位の含有率は、55モル%、アジピン酸成分単位の含有率は、45モル%であった。また、半芳香族ポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ (30℃濃硫酸中で測定) は1.00dl/gであり、融点は312℃であった。

半芳香族ポリアミド(A-3、A-4)の製造

上記半芳香族ポリアミド(A-2)の調製において、テレフタル酸を16880g (102モル)、アジピン酸を18150g (124モル)、配合比(モル比)を45:55とした外は上記半芳香族ポリアミド(A-2)の製造と同様にして、半芳香族ポリアミド(A-3)を

調製した。また、上記半芳香族ポリアミド(A-2)の調製において、テレフタル酸を24380g (147モル)、アジピン酸を11550g (79モル)、配合比(モル比)を65:35とした外は上記半芳香族ポリアミド(A-2)の製造と同様にして、半芳香族(A-4)ポリアミドを調製した。これらの芳香族ポリアミドの組成および物性を表1に示す。

【0086】

【製造例5】半芳香族ポリアミド(A-5)の製造

1, 6-ジアミノヘキサン26450g (228モル)、テレフタル酸20560g (124モル)、およびアジピン酸14800g (101モル)と、触媒として次亜リン酸ナトリウム48g (0.450モル)、分子10量調整剤として安息香酸172g (1.41モル) およびイオン交換水6200mlとを100リットルの反応器に仕込み、窒素置換後、250℃、35kg/cm²の条件で1時間反応を行った。テレフタル酸とアジピン酸とのモル比は55:45であった。1時間経過後、この反応器内に生成した反応生成物を、この反応器と連結され、かつ圧力を約10kg/cm²低く設定した受器に抜き出し、極限粘度 $[\eta]$ が0.15dl/gのポリアミド前駆体55900gを得た。

【0087】次いで、このポリアミド前駆体を乾燥し、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度340℃で熔融重合して半芳香族ポリアミドを得た。この芳香族ポリアミドの組成は次の通りである。ジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位の含有率は、55モル%、アジピン酸成分単位の含有率は、45モル%であった。また、半芳香族ポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ (30℃濃硫酸中で測定) は1.35dl/gであり、融点は312℃であった。

【0088】

【表1】

表1

		半芳香族 ポリアミド (A-1)	半芳香族 ポリアミド (A-2)	半芳香族 ポリアミド (A-3)	半芳香族 ポリアミド (A-4)	半芳香族 ポリアミド (A-5)
ジカルボン酸仕込み 配合比	テレフタル酸	70	55	45	65	55
	イソフタル酸	30				
	アジピン酸		45	55	35	45
半芳香族ポリアミド中 のジカルボン酸成分 単位	テレフタル酸 成分単位	70	55	45	65	55
	イソフタル酸成 分単位	30				
	アジピン酸成 分単位		45	55	35	45
融点 (℃)		325	312	293	326	312
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) (30℃濃硫酸中で測定)		1.10	1.00	1.00	1.00	1.35

【0089】

【製造例6】グラフト変性ポリエチレン組成物(B)の製造

ポリエチレン組成物(超高分子量ポリエチレン[135℃デカリン中の $[\eta]$: 3.1 dl/g] 20重量%、低分子量ポリエチレン[135℃デカリン中の $[\eta]$: 1 dl/g] 80重量%) 100重量部、無水マレイン酸0.8重量部、および有機過酸化物[日本油脂(株) パーヘキシン-25B] 0.07重量部、をヘキセルミキサーで混合し、得られた混合物を250℃に設定した6.5mmφの一軸押出機で熔融グラフト変性することによって、グラフト変性ポリエチレン組成物を得た。このグラフト変性ポリエチレン組成物(B)の無水マレイン酸グラフト量をIR分析で測定したところ、0.8重量%であった。

【0090】なお、ポリエチレン組成物の135℃デカリン中で測定した極限粘度は、5 dl/gであった。

【0091】

【製造例7】グラフト変性ポリエチレン(C)の製造
高密度ポリエチレン[密度: 0.95、135℃デカリン中の $[\eta]$: 3.7 dl/g] 100重量部、無水マレイン酸0.8重量部、および有機過酸化物[日本油脂(株)パーヘキシン-25B] 0.07重量部、をヘキセルミキサーで混合し、得られた混合物を250℃に設定した6.5mmφの一軸押出機で熔融グラフト変性することによって、グラフト変性ポリエチレンを得た。このグラフト変

性ポリエチレンの無水マレイン酸グラフト量をIR分析で測定したところ、0.8重量%であった。

【0092】

【実施例1】製造例5で得られた半芳香族ポリアミド(A-5) 70重量部および製造例6で得られたグラフト変性ポリエチレン組成物(B) 30重量部を、表1に示す割合で混合し、次いで、30mmφのベント式二軸スクリー押出機を用いて300~335℃のシリンダー温度条件で熔融混合して半芳香族ポリアミド樹脂組成物のペレットを製造した。こうして得られたペレットを用いて射出成型試験片を作製し、上記した性能を評価した。

【0093】評価結果を表2に示す。

【0094】

【比較例1~7】製造例1~4で使用した半芳香族ポリアミド(A-1~4)、前記半芳香族ポリアミド(A-5)またはナイロン6[東レ(株)アラミンCM1007]を用いて、表1に示す組成および割合で、グラフト変性ポリエチレン組成物(B)またはグラフト変性ポリエチレン(C)と混合して半芳香族ポリアミド樹脂組成物を調製し、実施例1と同様に評価を行った。

【0095】結果を表2に示す。

【0096】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
組成	半芳香族ポリアミド(A-1) 70:30			70				
	半芳香族ポリアミド(A-2) 55:45					70		
	半芳香族ポリアミド(A-3) 45:55				70			
	半芳香族ポリアミド(A-4) 65:35						70	
	半芳香族ポリアミド(A-5) 55:45	70						80
	ポリアミド(NY-6)		70	70				
	変性ポリオレフィン(B-1)		30					
	変性ポリオレフィン組成物(B-2)	30		30	30	30	30	20
物性	寸法安定性(吸水後)	○	×	×	○	△	○	△
	耐摩耗性	◎	×	○	×	○	△	○
	動摩擦係数	○	×	○	○	○	△	△

半芳香族ポリアミド中の比は、(A-1)はテレフタル酸:イソフタル酸配合比(モル比)、(A-2)~(A-5)はテレフタル酸:アジピン酸配合比(モル比)を示す。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB04 DC14 EB08 EB37
EC08 FA01 FB06 FC03 HA01
HA02 HA05 JA02 JA04 JA05
JA07 JB02 JC01
4J002 BB212 BB213 CF031 CF051
FD010 FD070
4J100 AA02P AA03P AA06P AA07P
AA08P AA09P AA15P AA16P
AA17P AA18P AA19P AA21P
BC55H HA57 HC29 HC30
HC50 HC63